

**1-(1-TETRALYL)-2-PHENYLPROPANE, PRODUCTION THEREOF AND
SYNTHETIC LUBRICATING OIL CONSISTING ESSENTIALLY OF SAID
COMPOUND**

Rec'd PCT/PTO 15 OCT 2004

Patent number: JP62289533
Publication date: 1987-12-16
Inventor: MINOUE TOMIYASU; others: 02
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO LTD
Classification:
- **international:** C07C13/48; C07C2/72; C10M105/06
- **european:**
Application number: JP19860131754 19860609
Priority number(s):

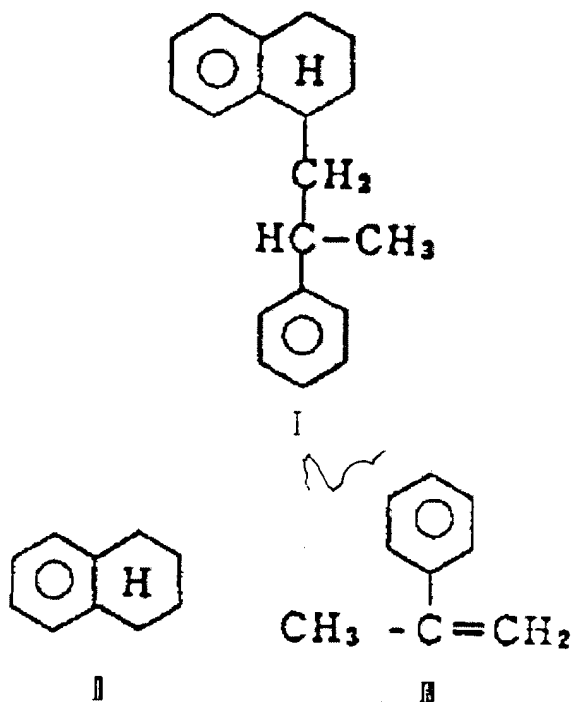
Abstract of JP62289533

NEW MATERIAL: 1-(1-Tetralyl)-2-

phenylpropane expressed by formula I.

USE: An intermediate for traction driving fluids, lubricating oil, heating medium oil, insulating oil, etc.

PREPARATION: Tetralin expressed by formula II is reacted with alpha-methylstyrene expressed by formula III in the presence of a catalyst containing an alkali metal and/or alkaline earth metal to afford the aimed compound expressed by formula I. Since the hydrogenated compound expressed by formula I has a high traction coefficient and moderate viscosity within a temperature range from low - high temperatures, the above-mentioned hydrogenated compound is useful as a traction driving fluid. Furthermore, since the compound expressed by formula I can be effectively utilized as turbine oil, bearing oil, internal combustion oil, gear oil, cutting oil, heat-treating oil., because of high thermal stability thereof.



⑫ 公開特許公報(A)

昭62-289533

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月16日

C 07 C 13/48

2/72

6692-4H

6692-4H

C 10 M 105/06

6692-4H※審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパン、その製造方法およびそれを主成分とする合成潤滑油

⑰ 特 願 昭61-131754

⑱ 出 願 昭61(1986)6月9日

⑲ 発 明 者 美ノ上 富安 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地
 ⑲ 発 明 者 清水 延晃 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1205番地139
 ⑲ 発 明 者 坪内 俊之 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地
 ⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパン、その製造方法およびそれを主成分とする合成潤滑油

2. 特許請求の範囲

- (1) 1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパン。
- (2) テトラリンとα-メチルスチレンとをアルカリ金属および/あるいはアルカリ土類金属を含有する触媒の存在下に反応させることを特徴とする1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンの製造方法。
- (3) 1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンを主成分とする合成潤滑油。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はトラクションドライブ用流体の中間体、潤滑油、熱媒体油、絶縁油等として有用な新規テ

トラリン誘導体、その製造方法およびその用途に関する。

〔従来の技術および発明が解決しようとする問題点〕

一般に、トラクションドライブ用の流体はトラクションドライブ装置(ころがり接触による摩擦駆動装置)、例えば自動車無段変速機、産業用無段変速機、水圧機器などに用いられる流体であり、高いトラクション係数や熱および酸化に対する安定性、経済性等が要求されている。

近年、トラクションドライブ装置の小型軽量化が、自動車用途を中心に研究されてきており、それに伴ってこのトラクションドライブ装置に用いるトラクションドライブ用流体にも、様々な苛酷な条件下で使用に耐え得る性能、特に低温から高温(-30~140℃程度)までの広い温度範囲にわたって安定的に高性能を発揮しうることが要求されている。

そこで従来、特公昭46-338号、同46-339号をはじめとして種々の化合物が提案されているが、性能面において総合的にはまだ十分な

ものではなかつた。

本発明者らは上記従来の欠点を解消し、低温から高温までトラクション係数が高く、しかも適度な粘度を有し、総合的に優れた性能を有するトラクションドライブ用流体を開発すべく鋭意研究を重ねた。この研究過程において、本発明者らはテトラリン誘導体の一つである1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンの水素添加化合物がトラクションドライブ用流体として優れた効果のあることを見出すとともに、この1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンが熱安定性に優れており、合成潤滑油、熱媒体油等として有用であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

【問題点を解決するための手段】

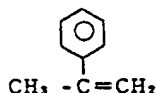
すなわち本発明は第1に新規なテトラリン誘導体である1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンを提供するものである。また本発明は第2にテトラリンと α -メチルスチレンとをアルカリ金属および/あるいはアルカリ土類金属を含有す

すなわち次の構造式【II】



…【II】

で表わされるテトラリンと、次の構造式【III】

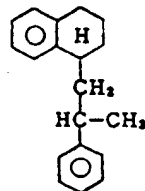


…【III】

で表わされる α -メチルスチレン^とを、アルカリ金属および/あるいはアルカリ土類金属を含有する触媒の存在下に反応させることにより得ることができる。ここで上記触媒としては、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、リチウム(Li)、ルビジウム(Rb)などのアルカリ金属やベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)などのアルカリ土類金属そのものを用いることができる。また、NaH, KH, LiH, CaH₂, MgH₂などのアルカリ(土類)金属水素化物、NaNH₂, KNH₂, Ca(NH₂)₂などのアルカリ(土類)金属のアミド

る触媒の存在下に反応させることを特徴とする1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンの製造方法を提供するものである。さらに本発明は第3に1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンを主成分とする合成潤滑油を提供するものである。

本発明の第1の新規物質である1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンは次の構造式【I】



…【I】

で表わされるものである。

この1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンの製造方法は特に制限はないが、例えば本発明の第2により好適に製造することができる。

類、CH₃Li, C₂H₅Li, C₃H₇Li, C₄H₉Li, CH₃Na, C₂H₅Na, C₃H₇Na, C₄H₉Na, (CH₃)₂Caなどのアルカリ(土類)金属のアルキル化物、C₆H₅Na, C₆H₅Li, C₁₀H₇Na, (C₆H₅)₂Caなどのアルカリ(土類)金属のアリール化物等を単独であるいは数種を混合して用いることができる。また反応の際に、水酸化カリウム、炭酸カリウム、カリウムt-ブトキシド、 α -クミルアルコール、キヌメンヒドロパーオキシド、テトラリンヒドロパーオキシドなどをプロモーターとして用いることもできる。

本発明の方法では、このような触媒の存在下に反応を進行させることが必要であるが、さらにこの際の反応温度は20~200℃、好ましくは50~150℃とすべきであり、またテトラリンと α -メチルスチレンとのモル比を後者/前者=1/100~10、好ましくは1/10~2の範囲に選定すべきである。なお、上記触媒の使用量はテトラリン1モルに対し0.01~10モル、好ましくは0.05~3モルである。本発明の方法においてはこのような条件で反応を行なうため、原料である

テトラリンの α 位に、他の原料である α -メチルスチレンが選択的に結合し、構造式〔I〕で表わされる1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンが主として得られる。また、本発明の方法によれば上記のような条件で反応を行なうため、上記以外の化合物、例えば1-(2-テトラリル)-2-フェニルプロパンや2-テトラリル-2-フェニルプロパンなどはほとんど生成せず、またテトラリン1分子と α -メチルスチレン2分子の付加物、あるいはテトラリン2分子と α -メチルスチレン1分子の付加物などもほとんど生成しない。

したがって、本発明の方法によれば本発明の第1の化合物のみを効率よく製造することができる。

このようにして得られた1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンは、熱安定性が高いため合成潤滑油として好ましく用いられる。本発明の第3は、この1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンを主成分とする合成潤滑油に関する。本発明の第3においては、必要に応じて鉱油や他の合成潤滑油を配合することもできる。

攪拌機、ガス導入管付き滴下ロート、塩化カルシウム管付き逆流冷却器および温度計を備えた5L容ガラス製4つ口フラスコに、ガス導入管を通じてアルゴンガスを導入しながらテトラリン1452g(11.0モル)、金属ナトリウム80g(3.5モル)およびプロモータ^ニとしてカリウムt-ブトキシド44.9g(0.4モル)を入れ、油浴で125℃に加熱した。1時間、強攪拌をして金属ナトリウムを分散させた後、精製 α -メチルスチレン708g(6モル)とテトラリン132g(1モル)の混合液を4時間かけて滴下し、滴下終了後、更に1時間攪拌して反応を完結させた。室温まで冷却後、攪拌下にメタノール1Lを滴下して未反応の金属ナトリウムを分解した。アルゴンガスの導入を停止し、反応混合物を1Lの水で2回洗浄した後、1規定の塩酸水溶液1Lで1回洗浄し、更に1Lの水で2回洗浄した。油層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下に蒸留(165~168℃/0.2mmHg)して純度90%の1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパン400g

さらに本発明の第3においては必要に応じて適宜各種添加剤を用いることもできる。具体的には、例えば流動点降下剤、粘度指数向上剤、消泡剤、着色剤、酸化防止剤、腐食防止剤、清浄分散剤、油性向上剤、極圧添加剤、防錆剤、粘着剤、乳化剤などの添加剤が挙げられる。

〔発明の効果〕

本発明の新規テトラリン誘導体の水素添加化合物は、トラクション係数が低温から高温まで高く、しかも適度な粘度を有している。したがって、本発明の新規テトラリン誘導体はトラクションドライブ用流体の中間体として有用である。

また、本発明の新規テトラリン誘導体は、それ自体で熱安定性に優れたものである。したがって、タービン油、軸受油、内燃機関油、ギヤ油、切削油、熱処理油などとして有効に利用することができる。

〔実施例〕

次に本発明を実施例により説明する。

実施例1

(1.6モル)を得た。なお、純度は水素炎イオン化検出器(FID)付ガスクロマトグラフで測定した。また、1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンの構造はガスクロマトグラフ付質量分析装置(GC-MS)、プロトン核磁気共鳴装置(¹H-NMR)および赤外分光光度計(IR)で決定した。このものの性状を以下に示す。

- | | |
|---------------------|---------------------|
| ① 屈折率(n_D^{20}) | 1.6595 |
| ② 比重(15/4℃) | 1.0157 |
| ③ 動粘度 | 23.08 cSt(40℃) |
| | 3.115 cSt(100℃) |
| ④ 粘度指数 | -185(JISK2284に準拠) |
| ⑤ 流動点 | -25.0℃(JISK2269に準拠) |

実施例2

上記実施例1で得られた純度90%の1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパン200gを高速度液体クロマトグラフ(日本ウオーターズ製)により精製し、純度97%の1-(1-テトラリ

ル) - 2 - フェニルプロパン 120 号を得た。なお、純度は水素炎イオン検出器 (FID) 付ガスクロマトグラフで測定した。このものを分析した結果を以下に示す。

① 元素分析 $C_{19}H_{22}$

計算値 (%) C : 91.1 H : 8.9

実測値 (%) C : 91.1 H : 9.0

② 赤外線吸収スペクトル (日本分光機製, A-3 型) 第 1 図に示すとおり

③ プロトン核磁気共鳴スペクトル (日本電子機製, 核磁気共鳴装置 GX-270) 第 2 図に示すとおり

④ 屈折率 (n_D^{20}) 1.5701

実施例 3

実施例 1 で得られた 1 - (1 - テトラリル) - 2 - フェニルプロパンについて JISK 2540 に準拠して 170°C, 24 時間の熱安定度試験を実施した。

その結果、加熱前後におけるこのものの色相には、ほとんど変化がなく、またスラッジの生成も

触部分にバネにより 7 kg の荷重を与え、両円筒間に発生する接線力、即ちトラクション力を測定し、トラクション係数を求めた。この円筒は軸受鋼 SUJ-2 鏡面仕上げでできており、最大ヘルツ接触圧は 112 kgf/cm² であった。

また、トラクション係数と油温との関係の測定にあつては、油タンクをヒーターで加熱することにより、油温を 40°C から 140°C まで変化させ、すべり率 5% におけるトラクション係数と油温との関係をプロットしたものである。

比較例 1

攪拌機、ガス導入管付き滴下ロータ、塩化カルシウム管付き還冷却器および温度計を備えた 5 L 容のガラス製フラスコに、ガス導入管を通じてアルゴンガスを導入しながらテトラリン 145.2 g (1.1 モル)、金属ナトリウム 80 g (3.5 モル) およびプロモーターとして水酸化カリウム 97 g (1.7 モル) を加え、135°C に加熱した。攪拌下に精製ステレン 416 g (4.0 モル) およびテトラリン 132 g (1.0 モル) の混合液を 135~

全く認められず、熱安定性に優れていることが判つた。

応用例 1

電磁攪拌式 500 ml 容ステンレス鋼製オートクレーブに、上記実施例 1 で得られた純度 90% の 1 - (1 - テトラリル) - 2 - フェニルプロパン 100 g および 5 重量% ルテニウム - カーボン触媒 (日本エンゲルハルド社製) 3 g を加え、水素圧 30 気圧、温度 120°C で反応させたところ、2 時間で完全に核水素化が進行し、1 - (1 - デカリル) - 2 - シクロヘキシルプロパンが定量的に得られた。このもののトラクション係数と温度との関係を第 3 図に示す。

なお、トラクション係数の測定は、2 円筒型摩擦試験機にて行なつた。すなわち、接している同じサイズの円筒 (直径 52 mm, 厚さ 6 mm で被駆動側は曲率半径 10 mm のタイコ型、駆動側はクラウニング無しのフラット型) の一方を一定速度 (1500 rpm) で、他方を 1500 rpm から 1750 rpm まで連続的に回転させ、両円筒の接

140°C の温度に維持しながら 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間加熱攪拌を続けた後、室温まで冷却した。攪拌下にメタノールを少量ずつ滴下して過剰の金属ナトリウムを分解した後、飽和食塩水および 1 規定塩酸水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥剤を分別して母液の減圧蒸留を行ない、沸点 138~145°C/0.2 mm Hg 留分 400 g を得た。

この留分を分析したところ 1 - (1 - テトラリル) - 2 - フェニルエタンであることが確認された。この留分 400 g を 1 L 容のオートクレーブに入れた後、15 g の 5 重量% ルテニウム - カーボン触媒 (日本エンゲルハルド社製) を加え、水素圧 50 kg/cm² G, 反応温度 170°C で 4 時間水素化を行なつた。冷却後、触媒を濾過し、経質分をストリップングして分析したところ、水素化率 99.9% 以上であり、このものは 1 - (1 - デカリル) - 2 - シクロヘキシルエタンであつた。このものの性状を以下に示す。また、このもののトラクション係数と温度との関係を第 3 図に示す。

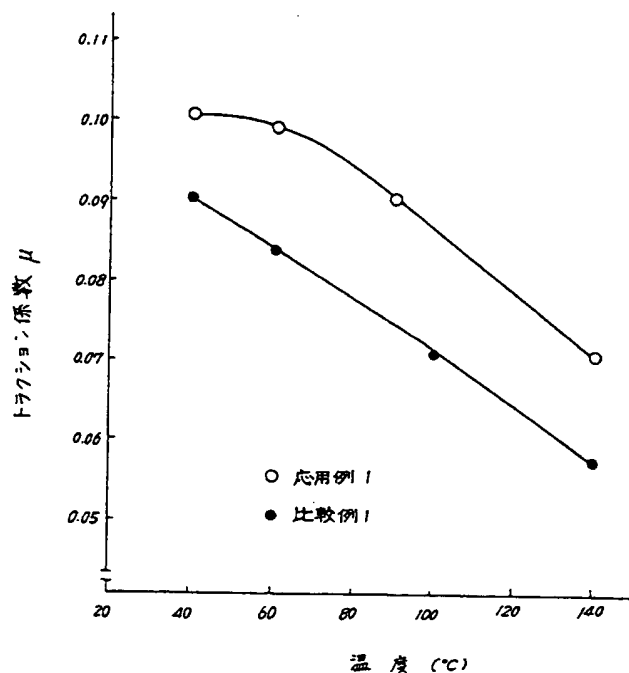
- ① 屈折率 (n_D^{20}) 1.5011
 ② 比重 (15/4℃) 0.9336
 ③ 動粘度 27.48 cSt (40℃)
 4.204 cSt (100℃)
 ④ 流動点 -35℃以下(JIS K
 2269に準拠)

第3図より、本発明化合物1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンの核水素化物(応用例1)は、分子構造が類似の比較例1の化合物に比べ、高いトラクション係数をもっていることが判る。したがって、本発明化合物はトラクションドライブ用流体の中間体として非常に有用である。

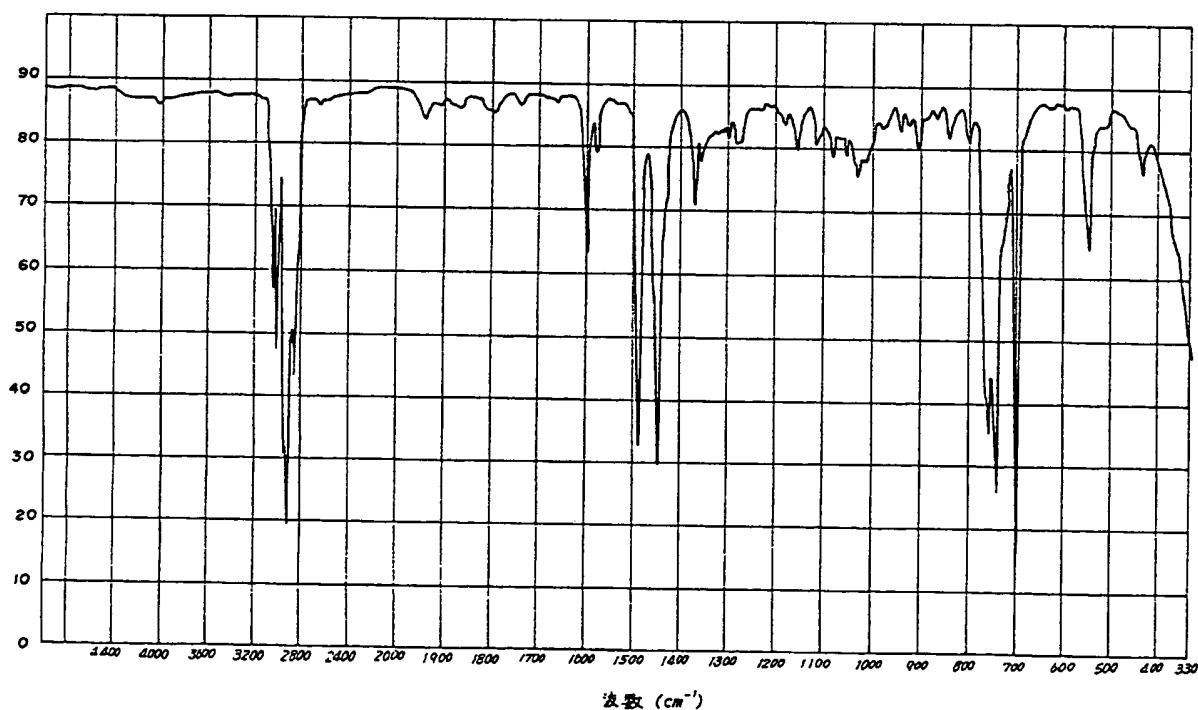
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例2で得られた1-(1-テトラリル)-2-フェニルプロパンの赤外線吸収スペクトルであり、第2図はそのプロトン核磁気共鳴スペクトルである。第3図は本発明の応用例1および比較例1における流体のトラクション係数と温度との関係を示すグラフである。

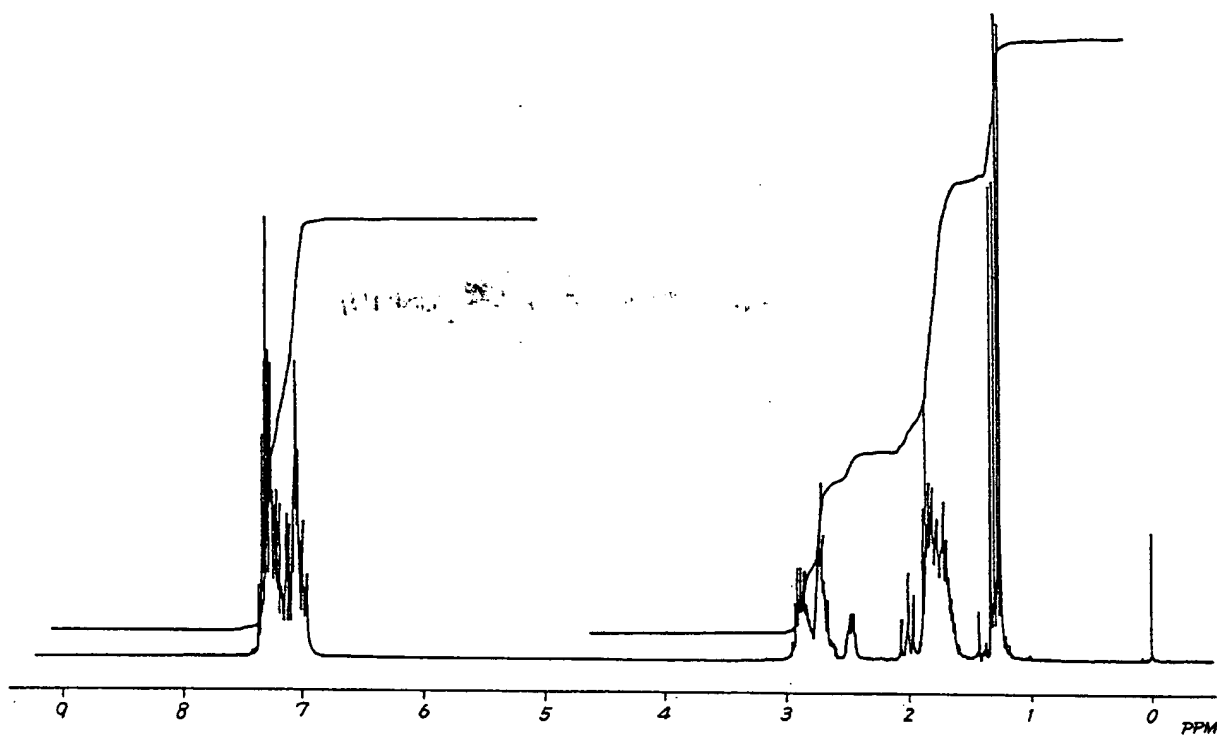
第3図



第1図



第2図



第1頁の続き

⑤Int. Cl. 4

// B 01 J 23/02
 C 10 M 105/04
 C 10 N 30:08
 40:00
 40:02
 40:04
 40:12
 40:16
 40:20
 40:22
 60:02

識別記号

庁内整理番号

Z-7918-4G

B-8217-4H

A-8217-4H

THIS PAGE BLANK (USPTO)